ÜBER
DI-p-XYLYLKETON
UND
(1.4.2$_1$) TRIMETHYLANTHRACEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

GUSTAV OLBERG
AUS DESSAU.

FREIBURG i. B.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN
1887.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0005

Nachdem Friedel, Crafts und Ador[1]) im Jahre 1877 bei ihren Versuchen, Benzoylchlorür darzustellen, in der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Benzol bei Gegenwart von Alumininiumchlorid eine Synthese für das Benzophenon gefunden hatten, gewannen sie bald Homologe des Letzteren auf diesem Wege. So veröffentlichten im folgenden Jahre schon E. Ador und A. Rilliet[2]) die Darstellung eines Dixylylketones aus dem gewöhnlichen Xylol nach genannter Methode. Dieses, wahrscheinlich zum grössten Theil m-Di-xylylketon, blieb bis —60 Grad noch flüssig, siedete bei 340° und ging bei längerem Kochen unter Austritt von Wasser in einem Kohlenwasserstoff, $C_{17}H_{16}$, über, von dessen chemischer Natur und Eigenschaften keine Mittheilungen erfolgten. Dieselben sind bisher auch ausgeblieben, obgleich eine derartige Abscheidung von Wasser an den Phenylketonen der drei Toluylsäuren von genannten Forschern[3]) studirt und das aus dem o-Tolylphenylketon erhaltene Condensationsprodukt als Anthracen angesprochen wurde.

---

[1]) Berl. Ber. X. 1854.
[2]) Berl. Ber. XI. 399.
[3]) Berl. Ber. XII. 2298.

Auf Veranlassung von Prof. Claus und Dr. Elbs übernahm ich, nachdem des Letzteren Modification der Friedel-Craft'schen[1]) Reaktion die Ausbeuten bei der Darstellung der Homologen des Benzophenons ergiebiger machte, das Studium eines Di-xylylketones und seines Condensationsproduktes.

Da seit einigen Jahren die Fabrik von Langfeld und Reuter in Bramow bei Rostock p.-Xylol in reinem Zustande zu annehmbarem Preise liefert, so war es mir möglich, solches zur Darstellung des betreffenden Di-Xylylketones zu verwenden. Es war die Wahl dieses Ausgangsmaterials besonders empfehlenswerth, weil bei einer Condensation des betreffenden Ketones zu Trimethylanthracen die Stellung der Methylgruppen von vornherein feststeht, der Stellungsnachweis für ein derartiges Anthracen aber auf einem anderen Wege vor der Hand wohl kaum zu führen wäre.

Ausserdem hatte die Vermuthung, dass sich p.-Xylylketon glatt zu Trimethylanthracen condensiren werde, viel Wahrscheinlichkeit für sich, nachdem Elbs und Larsen[2]) das p-Xylyl-phenylketon dargestellt und zu β-Methylanthracen condensirt hatten.

---

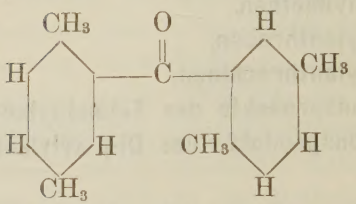
[1]) Berl. Ber. XII. 2298.
[2]) Berl. Ber. XVII. 2847.

Von dem Paraxylol ausgehend habe ich dargestellt:

Di-p-xylylketon
Di-p-xylylcarbinol,
Di-p-xylylphenilmethan,
Tri-p-xylylmethan,
Trimethylanthracen,
Trimethylanthrachinon,
Oxydationsprodukte des Trimethylanthrachinons,
Oxydationsprodukte des Di-p-xylylketons.

I.

Diparaxylylketon.



Zur Darstellung des Di-p-xylylketones nach dem Process:

$$2\,C_6H_4(CH_3)_2 + COCl_2 = [C_6H_3(CH_3)_2]CO + 2\,HCl$$

verfuhr ich zunächst genau nach dem von C. Elbs[1]) angegebenen Verfahren.

50 Gramm Aluminiumchlorid gab ich unter Schwefelkohlenstoff in einen geräumigen Kolben.

Durch den darauf gesetzten Rückflusskühler führte ich sodann 100 Gramm Paraxylol sowie soviel Schwefelkohlenstoff, dass beide bei der herrschenden Temperatur etwas mehr als 50 Gramm Phosgen gelöst zu erhalten vermochten, mit diesem in den Kolben ein. Im ganzen wurden etwa 200 Gramm Schwefelkohlenstoff verwendet.

Reaktion im Kolben.

Es konnte das ganze Gemisch in den Kolben gebracht werden, ohne dass Reaktion eintrat. Indess bedurfte es nur eines Stosses Dampf in dem Bade, auf welchem sich der Kolben befand, um dieselbe einzuleiten und etwa $1^1/_2$ Stunden andauern zu lassen.

[1]) Journ. f. pr. Ch. 33. 181.

Es waren natürlich alle in der oben angegebenen Abhandlung von Elbs angegebenen Vorsichtsmassregeln beobachtet: Der Apparat sorgfältig getrocknet, sowie zum Ausschluss der Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft ein Chlorcalciumrohr in das zum Entweichen der Salzsäure an das obere Ende des Kühlers angeschlossene Gasleitungsrohr eingeschaltet. Sobald die Reaktion, während welcher der Kolbeninhalt sich dunkelbraun gefärbt hatte, aufhörte, wurde Dampf, zunächst in kurzen Zwischenpausen, alsdann andauernd, in das Bad geleitet bis keine Salzsäureentwicklung mehr statt hatte und somit die Reaktion zu Ende geführt war. Alsdann liess ich den Apparat erkalten, was sehr empfehlenswerth, da die durch den nun folgenden Wasserzusatz eintretende Reaktion ohnehin sehr stürmisch ist.

Zersetzung der entstandenen Aluminiumverbindungen.

Der Wasserzusatz geschah ausserdem zunächst in ganz kleinen Portionen unter stetem Schütteln des Kolbens und wurde fortgesetzt, bis derselbe keine Reaktion mehr hervorrief. Während vorher das Aluminiumchlorid zum grössten Theil in brauner Farbe in Lösung gegangen war, trat hierbei ein weisslicher Niederschlag von Thonerde sowie eine grünlichblaue Färbung des öligen Theiles des Reaktiongemisches auf. Dieser ölige Theil besteht aus Schwefelkohlenstoff, in welchem mein Keton sowie nicht in Reaktion getretenes Paraxylol gelöst enthalten sind; im wässerigen Theil finden sich Aluminiumverbindungen.

Destillation mit Wasserdämpfen.

Es wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei zunächst Schwefelkohlenstoff, sodann Paraxylol und endlich Wasser mit letzterem übergehen. Als das destillirende Wasser keinen Geruch mehr von Paraxylol zeigte,

wurde abgebrochen und, nachdem ungefähr ein grosses Reagirglas voll concentrirter Salzsäure behufs Lösung der vorhandenen Thonerde zugegeben war, noch eine Zeitlang Dampf durchgeleitet.

Im Kolben bleibt nunmehr die wässrige Lösung des Aluminiumchlorides nebst dem, als braunes flockendurchsetztes Oel auftretenden rohen Keton zurück, welches auf der Flüssigkeit schwimmt und erst mit dem völligen Erkalten zu Boden sinkt. Die Trennung beider Flüssigkeiten durch den Scheidetrichter ist besser warm vorzunehmen, da die wässrige Lösung leichter abfliesst.

Die Loslösung des zurückgebliebenen Ketons von den Wänden des Glasgefässes sowie von dem noch restirenden Wasser bewerkstelligte ich zunächst durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff. Diesen sowie durch den Scheidetrichter nicht zu entfernendes Wasser dampfte ich in einer Schale unter stetem Umrühren ab.

In der Kühlervorlage befinden sich drei Schichten übereinander: auf dem Boden der Schwefelkohlenstoff, welcher einen Theil des zurückgewonnenen Paraxylols enthält, darüber lagert Wasser, auf welchem reines Paraxylol schwimmt. Es ist deshalb rathsam, als Vorlage gleich Scheidetrichter anzuwenden, um ein Umgiessen zu vermeiden, bei dem der das Paraxylol passirende Schwefelkohlenstoff solches löst. Fast alles nicht in Reaktion getretenes Paraxylol ist zurückzugewinnen.

Reinigung des Ketons.

Zur Reinigung wurde das entwässerte rohe Keton destillirt. Als Kühler genügt dabei eine etwa 30 Centimeter lange Glasröhre, welche praktisch knieförmig nach unten gebogen und nicht allzufein ausgezogen ist.

Das Destillationsprodukt fing ich in drei Fraktionen auf:

1. Fraktion: 315—325°
2. Fraktion: 325 – 327°
3. Fraktion: 327 – 331°.

Zwischen 325—327° wurde der Siedepunkt konstant.

Die beiden letzten Fraktionen sind zu allem zu verarbeiten; mit der zweiten nahm ich die Verbrennung vor. Will man das Keton nicht zu Anthracen und den von ihm derivirenden Verbindungen verarbeiten, so ist die Destillation bei 331 Grad abzubrechen; später übergehendes Keton ist stark mit Anthracen versetzt. Es empfiehlt sich zur Gewinnung anthracenfreien Ketons die Destillation stets in einem frischen Kolben und flott vorzunehmen. Letzteres ist nothwendig, da das Anthracen schon unter 100° zu sublimiren anfängt; bei wiederholtem Gebrauch desselben Kolbens wurde das übergehende Keton besonders gegen Ende immer mehr mit dem Anthracenderivat vermengt, sodass letzteres beim Erkalten auskrystallisirte. Nachdem ich die Leichtigkeit erkannt hatte, mit welcher die Condensation meines Ketons beim Erwärmen vor sich geht, vermied ich auch bei der Trennung des letzten Wassers vom Keton das Erhitzen im Luftbade; vielmehr gab ich dem Keton Aether zu, wodurch eine sorgfältigere Trennung im Scheidetrichter sowie ein Trocknen mit Chlorcalcium möglich wurde.

Nachdem der Aether der also getrockneten Lösung auf dem Wasserbade abdestillirt war, ging die Destillation des Ketons ohne Stossen vor sich.

Modifikationen zur Erhöhung der Ausbeute.

Meine Ausbeuten bei diesem Verfahren hatten, selbst als die Wintertemperatur das Arbeiten begünstigte, 30% der berechneten Menge nicht überstiegen. Eine beträchtliche Masse p-Xylol entzieht sich der Umsetzung, weil das Kohlenoxychlorid weniger energisch reagirt als andere

Säurechloride und zum Theil auch mit den Salzsäuredämpfen entweicht. Letzteres ist um so mehr der Fall, als die Reaktion bei einer Temperatur statt hat, bei welcher die Verdrängung des Phosgengases aus dem Reaktionsgemenge mit einer Heftigkeit vor sich geht, dass der im Kühler zurückfliessende Schwefelkohlenstoff nur den geringsten Theil davon zu lösen vermag. Letzterem Uebelstande abzuhelfen, konstruirte ich meinen Rückflusskühler mit Gas fänger, den ich in Repert. für anal. Chemie beschrieben habe. In diesem Kühler müssen die entweichenden Gase einen Raum mit kalten Schwefelkohlenstoff passiren, welcher sich regelmässig nach dem Kolben entleert. Der Kühler ermöglichte mir ausserdem Phosgen, sowohl rein als in Lösung, nachzutragen ohne von diesem belästig zu werden, wie er überhaupt das Arbeiten mit dem so schädlichen Gase erträglich machte.

Durch alle diese Massregeln steigerten sich die Ausbeuten nur bis auf 40 %. Ich wäre immerhin bei diesem Verfahren geblieben, wenn nicht das Trocknen und Aufstellen des Apparates mir zu umständlich gewesen wäre und der Fortgang der Reaktion eine regelmässige Beobachtung erfordert hätte.

Neues Verfahren.

Das Studium der Reaktion in zugeschmolzenen Röhren brachte mich endlich auf ein Verfahren, welches ich beibehielt. Das Reaktionsgemisch, mit dem sonst der Kolben beschickt wurde, gebe ich in mehrere starkwandige Literflaschen. Es lässt sich dies ohne grosse Belästigung bewerkstelligen, da die Reaktion erst bei höherer Zimmertemperatur und nach Schluss der Flaschen mit dem festzubindenden Kautschukstopfen eintritt. Diese Kautschukstopfen sind von Glashähnen durchbrochen, vermittelst deren die entwickelte Salzsäure von Zeit zu Zeit abgelassen wird; letzteres ge-

schieht jedoch immer erst, nachdem die Flaschen wenigstens auf Zimmertemperatur abgekühlt sind. Die Erwärmung der Flaschen nahm ich mittelst Dampf in einer Kiste vor, aus der nur die Hähne herausragten, sodass das Arbeiten ohne Gefahr war.

Nach mehrmaligem Erwärmen, Erkalten und Abblasen lassen verdünnte ich das Reaktionsgemisch, in welchem alles Aluminium gelöst ist, vor dem Zusatz von Wasser mit Schwefelkohlenstoff. Den Wasserzusatz nahm ich sehr langsam in einem Kolben mit aufgesetztem Rückflusskühler vor; aus demselben Kolben destillirte ich nachher den Schwefelkohlenstoff etc. ab. Die Ausbeuten auf diesem Wege erreichen 60% der Theorie.

Eigenschaften des Ketons.

In reinem Zustande stellt das Keton eine blassgelbe dicke Flüssigkeit dar, welche bei 325—327° C. (uncorr.) siedet und bis jetzt, selbst bei strenger Wintertemperatur noch nicht fest zu erhalten war; es ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther, unlöslich in Wasser.

Der genaue Siedepunkt ist schwer festzustellen wegen der grossen Fähigkeit des Ketons, sich in der Hitze zu condensiren und der des entstehenden Anthracenes, schon unter 100° zu sublimiren. Wie schon in der Einleitung erwähnt worden, war es auch Ador und Rilliet nicht gelungen, ihr Keton zum Erstarren zu bringen, obgleich ihnen eine Temperaturerniedrigung bis —60° zur Verfügung stand. Es schliesst dieser Umstand die Möglichkeit, eines Tags die Krystallform des Ketons verzeichnen zu können, keineswegs aus, da Elbs und Markstahler auch an dem Mesitylphenylketon u. Pseudocumylphenylcarbinol beobachteten, dass, nachdem dieselben starken Wintertemperaturen gegenüber sich indifferent gehalten, wahrscheinlich ein Schwanken

des Luftdruckes im Sommer plötzlich Krystallbildung bewirkt.

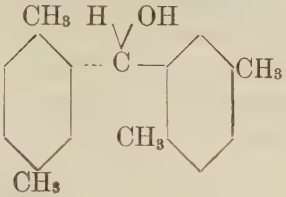
Die Elementaranalyse des Ketons ergab:

	Berechnet	Gefunden:	
für $[C_6H_3(CH_3)_2]_2CO$:		I.	II.
C =	85,7	84,9	85,5 p. C.
H =	7,6	7,8	7,6 p. C.

Es war vorerst von Interesse, vom Di-p-xylylketon ausgehend auf synthetischem Wege zu einer schon bekannten Verbindung zu gelangen. Ich wählte hierzu das von Larsen dargestellte Di-p-xylylphenylmethan und ging, um hierzu zu gelangen, zunächst daran, das Di-p-xylylcarbinol darzustellen.

II.

Di-p-xylylcarbinol.



Zur Darstellung des Di-p-xylylcarbinols aus dem Di-p-xylylketon verwendete ich das von Zagumenny[1]) eingeschlagene und von Elbs[2]) des Weiteren ausgeführte Verfahren der Reduktion aromatischer Ketone zu sekundären Alkoholen.

Di-p-xylylketon wurde mit Aethylalkohol verdünnt und Zinkstaub mit wenig concentrirter Kalilauge darauf wirken gelassen, indem man das Reaktionsgemisch in einem Kolben mehrere Tage lang einer Wärme von circa 50° aussetzte und von Zeit zu Zeit schüttelte.

Auch bei Darstellung meines Carbinols bestätigte sich die Erfahrung, dass eine zur Beschleunigung der Reaktion angewandte höhere Temperatur das Carbinol verunreinigt.

Nach Beendigung der Reaktion wurde noch Alkohol nachgegeben, um alles entstandene Carbinol zu lösen und die Flüssigkeit durch das Filter in viel Wasser geschüttet.

[1]) Ann. Chem. Parm. 184. 74.
[2]) Journ. f. prakt. Chemie 38. 184.

Das sich in sehr guter Ausbeute als weisser Körper ausscheidende, schon sehr reine Carbinol wurde auf dem Filter zunächst mit sehr verdünnter Kalilauge, alsdann mit Wasser gewaschen.

Ich konnte diesen Weg bei der Trennung meines Carbinols vom Zink und Kali einschlagen, da dasselbe in kaltem Wasser, sowie sehr verdünntem Weingeist fast unlöslich ist. Diese Methode ist bequemer und führt zu reinern Produkten als die der Fällung von Zink und Kali vermittelst Kohlensäure, aus der alkoholischen Lösung des Carbinols, welches letztere daraus schliess ich durch Krystallisation zu erhalten ist.

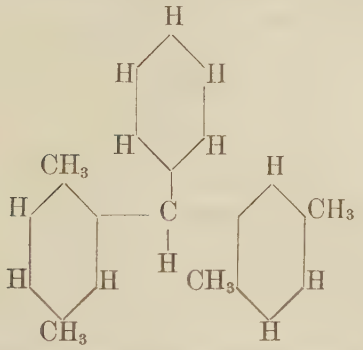
Zum Umkrystallisiren nahm ich das Carbinol in heissem Alkohol, in welchem es leicht löslich ist, auf. Bei Erkalten schieden sich weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 131° C. aus. Der Mutterlauge setzte ich tropfenweis so lange Wasser zu, bis Trübung eintrat. Hierauf liess ich das Ausgeschiedene durch Erwärmen wieder in Lösung gehen, um beim langsamen Erkalten Carbinol von Neuem in Nadeln ausgeschieden zu erhalten.

Bei der Verbrennung der Substanz fand ich ihren Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch, eine Beobachtung, die schon bei mehreren analogen Alkoholen, dem p-Xylylphenylcarbinol, p-Cymylphenylcarbinol und Pseudocumylphenylcarbinol zu konstatiren war, und welche sich durch geringe Verunreinigungen mit einem durch vollständige Reduktion des Ketons entstandenen Kohlenwasserstoff erklärt.

Es wurden berechnet für $[C_6H_3(CH_3)_2]_2C.H.OH$	gefunden
C = 85,0	85,3 pCt.
H = 8,3	8,6 pCt.

III.

Diparaxylylphenylmethan.



Die Homologen des Triphenylmethans entstehen aus den diesbezüglichen Carbinolen und Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd. Während L a r s e n zum Diparaxylylphenylmethan auf diesem Wege gelangte, indem er von Paraxylylphenylcarbinol und Parxylol ausging, gewann ich dasselbe aus dem Di-Paraxylketon nach dem Process:

$$[C_6H_3(CH_3)_2]_2\,CH\,OH + C_6H_6 - H_2O =$$
$$[C_6H_3(CH_3)_2]_2CH\,C_6H_5.$$

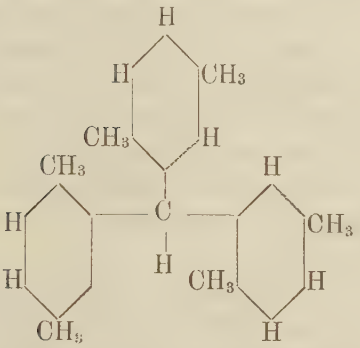
Da diese Condensation eine Temperatur beansprucht, die weit über dem Siedepunkte des Benzols liegt, so nahm ich dieselbe in zugeschmolzenen Röhren vor.

Letztere wurden mit (der berechneten Menge) Diparaxylylketon, welches in Benzol gelöst war und Phosphorpentoxyd beschickt und einen halben Tag lang einer

Temperatur von circa 140° C. ausgesetzt. Der flüssige Inhalt der Röhre wurde mit Benzol verdünnt in Wasser gegeben, dem etwas Kalilauge beigemengt war. Im Scheidetrichter wurden die wässrige und Benzollösung getrennt. Nachdem von letzterer das Benzol abdestillirt war, blieb eine dunkle ölige Flüssigkeit aus dem ein dem Larsenschen ähnliches farbloses Oel destillirt, zu dessen Identificirung mit ersterem ich die Krystallisation abwarte, welche auch bei Larsen geraume Zeit in Anspruch nahm.

IV.

Tri-p-xylylmethan.



Es war naheliegend aus meinem Carbinol auch das Triparaxylylmethan zu gewinnen. Zur Darstellung desselben nach dem Process:

$$[C_6H_3(CH_3)_2]CH\,OH + C_6H_4(CH_3)_2 - H_2O = [C_6H_3(CH_3)_2]_3.\,CH$$

verwandte ich Phosphorpentoxyd und verfuhr genau nach den Angaben von Hemilian[1]).

Berechnete Mengen von Di-p-xylylcarbinol in Paraxylol gelöst wurden auf dem Oelbade in einem Kolben mit aufgeschliffenem oben fein ausgezogenen Glasrohr vier Stunden lang im Sieden erhalten, nachdem man Phosphorpentoxyd hinzugegeben. Von dem entstandenen Phosphorsäurekuchen wurde die Flüssigkeit abgegossen in Wasser. Ein Zusatz von Kalilauge sicherte die Aufnahme vorhandener Säuren in die wässrige Lösung, zu deren bessern Trennung von dem zum Theil flockig ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffe letzterer mit Alkohol und Aether versetzt in den Scheidetrichter gegeben wurde.

[1]) Hemilian. Berl. Ber. VII. 1204.

Aus Aether allein schied sich derselbe beim Schütteln durch die Berührung mit dem Wasser wieder aus.

Von der äthrischen Lösung wurde zunächst auf dem Wasserbade Alkohol und Aether, dann auf dem Luftbade Wasser etwa vorhandenes Paraxylol abgedampft; die restirende dunkle, dicke Flüssigkeit gab ich noch heiss in den Destillationskolben und fing als mittlere Fraction meines Destillates das bei 360° Uebergehende auf. Dieses wurde behufs Reinigung, nachdem es schnell erstarrt, in heissem Alkohol gelöst; bei dessen Erkalten schieden sich Krystalle aus, welche durch flüchtiges Waschen mit Aether völlig weiss wurden und den Schmelzpunkt 188° (uncorr.) hatten. Das durch Aether gelöste wurde durch Krystallisation wieder erhalten.

Nach verschiedentlichen weiteren Krystallisationsversuchen kam ich schliesslich doch auf den Alkohol als Lösungsmittel zurück, da Benzol- und Aetherlösungen in unangenehmster Weise klettern. Die am Triphenylmethan beobachtete Fähigkeit, mit Benzol zu krystallisiren, wobei letzteres die Rolle von Krystallwasser spielt, konnte ich an meinem Kohlenwasserstoffe nicht wahrnehmen.

Das Resultat der Verbrennung war:

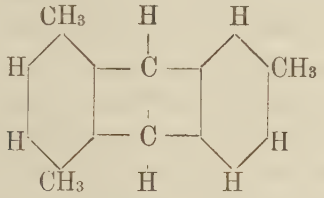
Berechnet für: $[C_6H_3(CH_3)_2]_3CH$:	Gefunden:
C = 91,46	91,43 %
H = 8,53	8,57 %.

Von den Versuchen, das Tri-p-xylylmethan aus dem p-Xylol direkt nach den von Baeyer und Hemilian[1]) angegebenen Methoden darzustellen nahm ich Abstand, da es für diese Arbeit nicht in meinen Intensionen lag, von dem genannten Kohlenwasserstoffe weitere Verbindungen zu deriviren. Dagegen nahm die Condensation des Di-p-xylylketons zu einem Homologen des Anthracens mein volles Interesse in Anspruch.

[1]) Baeyer und Hemilian. Berl. Ber. VII. 1204.

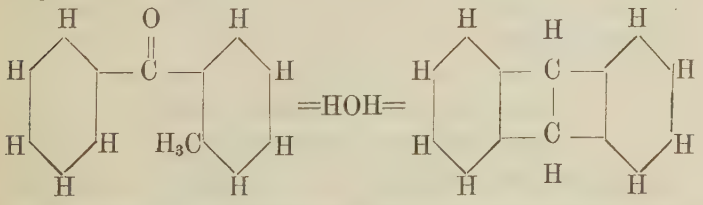
V.

Trimethylanthracen ($\alpha_1 \alpha_2 \beta_3$) oder (1. 4. 2_1.).



Ador-Rilliet's Kohlenwasserstoff:

Ador und Rilliet gewannen, wie schon gesagt, aus ihrem Dixylylketon einen Kohlenwasserstoff von der Zusammmensetzung $C_{17} H_{16}$ ohne ihm homologes Anthracen anzusprechen. Den Wasseraustritt beim Erhitzen ihres Ketones studiren und einen Schluss auf die Natur des dabei resultirenden Condensationsproduktes thun zu können, wandten sie sich zunächst den Phenyltolylketonen zu. Nur bei Orthostellung der Methylgruppe ging die Condensation vor sich, und es resultirte in diesem Falle gewöhnliches Anthracen, sie deuteten deshalb den Process folgender Weise:



so dass ich bei Condensation meines Ketones $\alpha_1 \alpha_2 \beta_3$-Trimethylanthracen erhalten musste.

Trimethylanthracen,

Gewinnungsversuche.

Zur Condensation erhitzte ich mein Di-p-xylylketon während vier Tagen in Kölbchen mit langem Halse auf dem Sandbade, ohne es zum Sieden gelangen zu lassen. Nach Verlauf dieser Zeit erhielt ich eine beim Erkalten fest werdende schwarze Masse. Aus derselben wurde alles in Benzol Lösliche aufgenommen, aus der Benzollösung wieder das Gros des Anthracens mittelst Petroläther zu fällen versucht. Die Ausbeute war an und für sich keine bedeutende und wurde durch die Schwierigkeit, die Flüssigkeit von dem Festen völlig zu trennen, noch herabgesetzt. Dazu kam, dass einestheils viel Material in den Gefässen verschmiert wurde, anderntheils das so erhaltene Anthracen sich sehr leicht sublimiren liess. Auch andere Lösungs- und Fällungsversuche konnten mich nicht befriedigen. Als etwas brauchbarer erwies sich die Behandlung des mit Sand noch im flüssigen Zustand vermengten schwarzen Produktes im Extractionsapparat mit Alkohol. Im Kolben schied sich aus Letzterem namentlich beim Erkalten ein bräunliches Pulver ab, welches sich zur Oxydation mit Chromsäure verwerthen liess. Immerhin war bei den so zu erzielenden Ausbeuten an eine erfolgreiche Weiterverarbeitung des Trimethylanthracens kaum zu denken.

Brauchbare Darstellungsmethode des Trimethylanthracens.

Zu mehreren Destillationen meines Ketons hatte ich unter steter Zurücklassung der über 335° siedenden Bestandtheile denselben Kolben benutzt. Die Trübung der letzten Destillationsergebnisse beim Erkalten liess mich Anthracenkrystalle als Ursache vermuthen. Deshalb

destillirte ich nunmehr unter Steigerung der Temperatur bis auf 360° auch den weiteren Inhalt des Kolbens über. Das übergehende ölige Produkt erstarrte so schnell, dass die Knieröhre nur durch eine Flamme vor dem Verstopfen bewahrt werden konnte. In der That lag in dem gelbem Wachs vergleichlichen Produkte ein Anthracen von schon bedeutender Sauberkeit vor, welches, behufs Trennung von dem ihm noch anhaftenden Keton in heissem Alkohol gelöst, sich aus diesem in wunderbarer Reinheit abschied. Nunmehr war mir eine bequeme Darstellungsmethode meines Anthracens, welches sich als dreifach methylirtes erwies, gegeben: In Kölbchen mit langem Halse, dem eine Kugel zum Auffangen etwa übergehenden Ketons angeblasen war, erhitzte ich das Keton 5—6 Stunden lang zum Sieden.

Da es sich nicht vermeiden lässt, dass condensirtes Wasser seinen Weg wieder zurück zu den heissen Glastheilen nimmt, so ist bei dem hierdurch entstehenden Spritzen und Stossen der siedenden Flüssigkeit stets Gefahr, dass das Glas springt. Auch Retorten boten in der grössern Gleichmässigkeit ihres Glases nicht das genügende Material, weshalb ich zu einer Kupferretorte meine Zuflucht nahm. In diese brachte ich mein rohes Keton, welches vom Trocknen her noch in Aether gelöst war und destillirte den letzteren auf dem Wasserbade ab. Zur Condensation wurde die Retorte in ein Luftbad gegeben; ein vor den aufrecht gestellten Hals gelegtes U-Rohr fing etwa entweichendes Keton auf und liess die Menge des entweichenden Wassers beobachten. Da ich in die Kupferretorte direkt mein rohes Keton gab, so war es von Vortheil, dass ich bei der Trennung des Ketons vom Wasser die Anwendung von Schwefelkohlenstoff vermeiden konnte, da die sonst auftretenden Schwefelverbindungen des Kupfers das zuerst übergehende Anthracen verunreinigen. Als Vorlage benutzte ich einen gut

getrockneten und angewärmten dünnwandigen Kolben, welcher geräumig genug war, die zur Lösung des Anthracens nöthige Menge Alkohol zu fassen. Um diese Lösung zu erleichtern wurde das Destillat durch Drehung des Kolbens auf dessen Wandungen vertheilt. Immerhin nahm die Lösung, welche auf dem Wasserbade unter Rückflusskühler vorgenommen wurde, geraume Zeit in Anspruch. Beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung der grösste Theil des Trimethylanthracens in weissen fluorescirenden Blättchen ab, während das mit ihm vermengt gewesene, der Condensation entgangene Keton gelöst bleibt. Das auf dem Trichter mit eingesetztem Platinkonus gesammelte Anthracenderivat wird noch mit kaltem Alkohol gewaschen; trotzdem haftet ihm immer noch Keton an und verschmiert es beim Trocknen, weshalb ich die Masse in noch breiigem Zustande auf poröse Thonplatten gab, welche in kürzester Zeit den Alkohol sammt Schmieren so vollständig aufnehmen, dass das Anthracen in trockenen, perlmutterglänzenden Blättchen von ihnen herunter zu nehmen ist.

Durch Destillation des alkoholischen Filtrates auf dem Wasserbade erhält man ein Gemisch von Trimethylanthracen und Keton zurück, aus welchen Ersteres nicht gut zu gewinnen ist, weshalb ich den ganzen Destillationsrückstand zur nächsten Condensation in die Kupferretorte gab. Das Gemisch vorher auf seinen Gehalt an Anthracen und Keton zu prüfen gab ich einer Probe Wasser zu, wobei Anthracen sich fest, Keton flüssig ausschied. Auf diese Weise ausgeschiedenes Anthracen lässt sich auf dem Filter nicht sammeln; selbst nach wochenlangem Stehen in der Wärme läuft es durch dasselbe.

Eigenschaften des Trimethylanthracen.

Das auf dem vorbeschriebenen Wege erhaltene Anthracenderivat, sowohl das durch Waschen mit Aether als das durch Sublimation gereinigte, schmilzt bei 227° C. Es sublimirt schon bei auffallend niedriger Temperatur. — Beim Abdestilliren des Alkohols seiner Lösung geht es schon mit über; als ich die Destillation unterbrach und kühlere Luft in den Kolben dringen konnte, flogen feine, glänzende Blättchen in denselben umher; auch zeigte der übergegangene Alkohol deutliche Fluorescenz. — In heissem Alkohol ist es nicht leicht löslich, schwerer in kaltem; dagegen lösen es Benzol und Aether sehr schnell. Die Analysenresultate entsprechen der Annahme seiner Zusammensetzung als Trimethylanthracen.

Es wurden

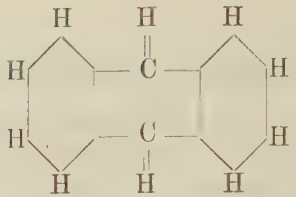
berechnet für $C_{14}H_7(CH_3)_3$	gefunden	
	1.	2.
C = 92,7	92,4	93,1 %
H = 7,3	7,2	7,1.

Zur Stellung der Methylgruppen.

Konnte man nach den Arbeiten von Ador und Rilliet[1]) über die Condensation des o-Tolylphenylketones sowie denen von Elbs und Larsen[2]) über die des p-Xylylphenylketones mit einer gewissen Sicherheit die Fälle vorausbezeichnen, in denen eine derartige Condensation statt haben würde, wie ich schon am Eingange dieses Abschnittes gethan, so war andererseits, wie ebendaselbst bereits angenommen, — nachdem die Constitution des Anthracens als

[1]) Berl. Ber. XII. 2298.

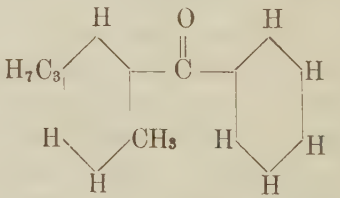
[2]) Larsen. Freib. Dissert.



fest

begründet war, — in der Condensation einer Reihe aromathischer Kohlenwasserstoffe und deren Derivaten zum Anthracen und den Derivaten desselben ein Mittel zum Stellungsnachweis von Methylgruppen in den bei dieser Synthese verwendeten Verbindungen oder auch in den aus bekannten Verbindungen resultierenden Anthracenderivaten gegeben; und ich konnte deshalb meinen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{17}$ getrost als $\alpha_1\,\alpha_2\,\beta_3$-Trimethylanthracen bezeichnen.

Die Sicherheit, mit der ich solches that, wurde durch einen Ausnahmefall erschüttert. Markstahler[1]) mühte sich vergebens, unter Zuhilfenahme aller zu derartigen Condensationen bisher angewandten Methoden, aus dem Mesitylphenylketon ein Dimethylanthracen zu gewinnen, obgleich hier eine der Methylgruppen zur Gruppe CO in der Orthostellung stehen muss, wenn nicht Wanderung bei der Darstellung des Ketons angenommen werden soll. Ebenso wenig gelang es Hartmann, Cymylphenylketon zu condensieren, obgleich seine Constitution:



ist.

Die Mittheilung dieser Thatsache veranlasste mich, die mir zugänglichen Arbeiten, welche die Constitution des Anthracens und seiner Homologen ventilieren, durch-

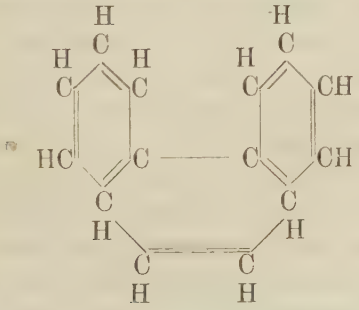
[1]) Berl. Ber. XVIII 1798, 1799.

zugehen. Diese Arbeit erlaube ich mir zu verwerthen, indem ich die Quellen in kurzem Auszug wiedergebe:

Eine ausführliche übersichtliche Darstellung der Arbeiten über das Anthracen vom Jahre 1832 an, in welchem es von Dumas und Laurent im Steinkohlentheer entdeckt wurde, bis zum Jahr 1870 findet sich in der Veröffentlichung von Graebe und Liebermann über das Anthracen und Alizarin [1]).

Genannte Forscher geben ebendaselbst auch eine Beschreibung der bis dahin beobachteten Eigenschaften und Darstellungsmethoden des Anthracens sowie eine Zusammenstellung der derzeit bekannten und bestimmten Derivate desselben.

Graebe und Liebermann stellten zwei Schemata für das Anthracen auf. Das Erste ist das jetzt wohl allgemein angenommene und vorher angeführte, auf welche die Bildung des Alizarins aus der Phtalsäure deutete. Indessen sprachen sie dem zweiten Schema:



die grössere Wahrscheinlichkeit zu und wurden hierzu hauptsächlich durch Berthelots Synthese des Anthracens aus Styrol und Benzol sowie durch Vergleichung der beobachteten physikalischen und chemischen Eigenschaften des Anthracens mit denen des Benzols und Naphtalins

[1]) Graebe und Liebermann Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII. (1870) 257.

bestimmt. Indessen nahmen Ostermeyer und Fittig [1][2][3]) das von Graebe und Liebermann bevorzugte Anthracenschema für eine von ihnen gefundene Isomere desselben, das Phenanthren, in Anspruch, wodurch dem Anthracen das Schema zugewiesen wurde, in welchem die einzeln der beiden CH-Gruppen direkt mit beiden Benzolkernen verbunden sind. Eine Bestätigung fand diese Annahme der Constitution der beiden Isomeren durch Graebe[4]) selbst und Grimm[5]); ebenso sprach Dorp[6]), auf die Synthese des Anthracens aus Benzyltoluol gestützt, jenem die heute angenommene Formel zu.

Durch die Mittheilung von Kollaritz und Merz[7]) mussten wiederum Zweifel gegen die Richtigkeit der letztgenannten Annahmen erhoben werden. Genannte Forscher erhielten aus Benzoësäure und Toluol ein Tolylphenylketon, welches sie mit dem von Zincke[8]) aus Benzyltoluol gewonnenen als identisch ansahen. Während sie nun aus ihrem Keton auf der einen Seite durch Condensation Anthracen erhielten, entstand andererseits beim Erhitzen mit Natronkalk Paratolyulsäure, welche ihr Entstehen nur dem Paratolylphenylketon verdanken konnte; aus letzterem aber konnte nach den obigen Annahmen kein Anthracen entstehen. Behr und van Dorp[9]) hoben diesen Widerspruch durch die Beobachtung, dass das in Frage stehende Keton aus zwei Isomeren, einer festen und einer flüssigen bestehe, von denen die flüssige, welche der als β-Benzoylbenzoësäure bezeichneten Säure entspricht, das Anthracen liefert, während die erwähnte

[1]) Berl. Ber. V. 933.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **166**. 361.
[3]) Berl. Ber. VI 167.
[4]) Ann. Chem. Pharm. **167**. 181. Berl. Ber. VI. 63.
[5]) Berl. Ber. VI. 506.
[6]) Ann. Chem. Pharm. **169**. 218. Berl. Ber. V. 1070.
[7]) Berl. Ber. VI. 536.
[8]) Berl. Ber. IV. 504. Ann. Chem. Pharm. 161. 98.
[9]) Berl Ber. VI. 753.

Säure der Parareihe aus der festen Modifikation zu erhalten ist. Zu gleicher Zeit wiesen Plaskuda und Zincke[1]) zwei Isomere im Benzyltoluol nach, ohne indes festzustellen, welche derselben Anthracen liefert. Aus der oben genannten β-Benzoylbenzoësäure gewannen auch im folgenden Jahre Behr und van Dorp[2]) Anthrachinon.

Um die diesbezüglichen Arbeiten über das Anthrachinon und seiner Derivate zum Constitutionsnachweis des Anthracens benutzen zu können, bedarf es des Beweises, dass die beiden Sauerstoffatome des Anthrachinons an Stelle derjenigen Wasserstoffatome treten, welche an die beide Benzolkerne schliessende Kohlenstoffatome gebunden sind. Wie weit dieser Beweis geführt ist, werde ich am Ende dieses Abschnittes angeben.

Bisher war nur dargethan, dass der Annahme des betreffenden Anthracenschemas keine beobachtete Thatsachen entgegen zu stellen sei.

Durch Behr und van Dorp[3]) wurde nun aber weiter dargelegt, dass die beide Benzolkerne bindenden Kohlenstoffatome in dem einen Kern nicht gut die Parastellung einnehmen können. Beleg dafür lieferten Baeyer und Caro[4]) in Fortsetzung der Arbeit Baeyers[5]) durch die Darstellung zweier isomerer Oxyanthrachinone aus Phtalsäure und Phenol.

Diese Synthese, sowie die des Alizarin und Chinizarins aus Brenzcatechim und Hydrochinon vermittelst Phtalsäure berechtigten die letztgenannten Forscher ferner zu der Annahme, dass die C-O-Gruppen in dem einen Benzolkern sich in der Orthostellung befinden und in den andern stets unter den gleichen Bedingungen eintreten.

---

[1]) Berl. Ber. VI. 906.
[2]) Berl. Ber. VII. 16.
[3]) Berl. Ber. VII. 16
[4]) Berl. Ber. VII. 975.
[5]) Berl. Ber. IV. 658.

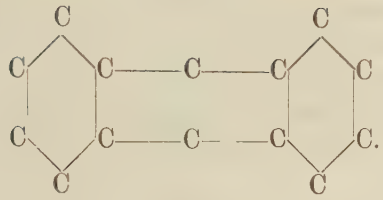
Nach alledem bleibt nur noch die Bestimmung übrig, ob in dem zweiten Kern, in welchem sich die Hydroxylgruppen des Oxyanthrachinons, Erythroanthrachinons, des Alizarins und Chinizarins befinden, die C-O-Gruppen in der Ortho- oder Metastellung vorhanden sind.

C. Loring Jackson und J. Flemming White glaubten den endgültigen Beweis der Orthostellung durch die Synthese [1]) geführt zu haben, nach welcher aus Orthobrombenzylbromid durch Einwirkung von Natrium Anthracen entsteht. H. v. Pechmann [2]) erhob gegen die Beweisfähigkeit dieser Synthese den Einwurf, dass die Bindung der bromfreien Reste zweier Moleküle Orthobrombenzylbromids auch an andern Stellen eintreten könne als denen, die vorher durch an den Kern gebundenes Brom besetzt waren; ein Einwurf, der um so berechtigter war, da Nebenprodukte bei dieser Synthese constatirt wurden, unter andern Phenanthren.

v. Pechmann übernahm es dafür, einen vollgültigen Beweis für die beiderseitige Orthostellung der C-O-Gruppen zu geben. Bei der Oxydation von Oxyanthrachinonen oxydirt sich erfahrungsgemäss immer der Benzolkern weg, welcher Hydroxylgruppen enthält. Diese Beobachtung legt von Pechmann seinem Beweise zu Grunde. Er stellte zunächst vermittelst der van Dorp'schen Synthese aus Bromphtalsäure ein Oxyanthrachinon dar, in welchem sich die Hydroxylgruppe in demjenigen Kern befand, für welchen die Orthostellung der C-O-Gruppe schon geführt war. Diesen Kern nun sprengte er durch Oxydation und hatte dadurch, dass der zweite hierbei Phtalsäure gab, den gewünschten Beweis.

Somit liegt dem Anthrachinon ein Kohlenstoffskelett zu Grunde, welches durch folgendes Schema versinnlicht wird:

[1]) Berl. Ber. XII. 1965.
[2]) Berl. Ber. XII. 2124.



In diesem Kern sind je zwei freie Valenzen der die beiden Benzolkerne verknüpfenden Kohlenstoffatome durch Anlagerung von je einem Atom Sauerstoff gesättigt; wenigstens deuten alle Reaktionen des Anthrachinons und seiner Homologen auf ein Diketon als seinen Charakter. Der von E. v. Meyer[1]) dagegen erhobene Zweifel ist von ihm selbst[2]) wieder zurückgezogen, nachdem ihm Victor Meyers diesbezügliche Arbeit[3]) bekannt geworden.

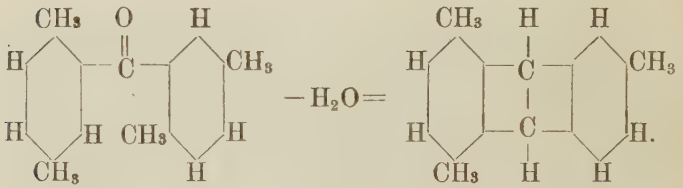
Die Beziehungen zwischen Anthrachinon und Anthracen betreffend genügt es Folgendes zu sagen: Bei Reduktion des Anthrachinons entsteht Anthracen, indem für die zwei Sauerstoffatome zwei Wasserstoffatome eintreten, sodass man eine Bindung der diesbezüglichen Kohlenstoffatome unter sich mit je einer Valenz angenommen hat. Diese Annahme hat neuerdings eine Stütze erhalten durch die Synthese des Anthracens aus Benzol und Acetylentetrabromid durch R. Anschütz und F. Elzbacher.[4])

Eine Annahme, dass die beiden Wasserstoffatome nicht in die Stellung der Sauerstoffatome treten, wäre nur bei der weitern Annahme einer Umlagerung bei der Reduktion des Anthrachinons zulässig. Dagegen spricht

---

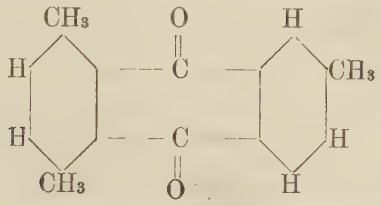
[1]) E. v. Meyer Jour. f. pract. 6 Ch. (N. F.) 29 p. 139.
[2]) v. Meyer Berl. Ber. XVII. 818.
[3]) E. v. Meyer Jour. f. prakt. Chem. (N. F.) 29. 494.
[4]) Unschütz und Elzbacher. Berl. Ber. XVI. 623.

aber der Umstand, dass das Reduktionsprodukt bei der Oxydation glatt wieder Anthrachinon giebt. Das Studium des angeführten Materials bestärkte mich in der Annahme, dass mein Anthracenderivat $\alpha_1\alpha_2\beta_3$-Trimethylanthracen sei, entstanden aus dem Di-p-xylylketon nach der Formel:



VI.

Trimethylanthrachinon ($\alpha_1 \alpha_2 \beta_3$) od. (1.4.2$_1$).



Die Oxydation des Trimethylanthracens zu seinem Chinon geht mit Chromsäure in Eisessiglösung quantitativ vor sich.

Die berechnete Menge Chromsäure wurde in heissem Eisessig gelöst zu der ebenfalls heissen Eisessiglösung des Anthracens unter wiederholtem Schütteln gegeben. Das Anthracen ist schwerer löslich als das Anthrachinon, und ist es nicht nöthig, die völlige Lösung des ersteren abzuwarten, da sie sich bei der Reaktion noch vollzieht. Ungefähr zwanzig Minuten Erwärmens auf dem Wasserbade genügten, um die für die Beendigung der Reaktion charakteristische Grünfärbung des Reaktionsgemisches durchgängig eintreten zu lassen. Das Reaktionsgemisch in viel Wasser geschüttet schied einen weissen voluminösen Körper ab, welcher die Liebermann'sche Anthrachinonreaktion sehr schön gab: Mit Zinkstaub und Kalilauge erhitzt fand die charakteristische Rothfärbung statt. Nachdem das auf dem Filter gesammelte Anthrachinon durch Wasser von jeglicher Essigsäure, Chromsäure etc. befreit war, galt es eventuell entstandene Carbonsäure zu erkennen und davon zu trennen. Es wurde mit Soda ausgewaschen,

deren letzte Reste wieder mit Wasser zu entfernen waren. Die aufgefangene Sodalösung gab beim Ansäuren nur sehr geringe Spuren einer Trübung, ein Zeichen, dass die Oxydation des Anthracenderivates nicht über sein Antrachinon hinausgegangen war.

Die Verbrennung gab folgendes Resultat:

berechnet für $C_{17}H_{14}O_2$:	gefunden:
C. 81,70 %	82,33 %
H. 5, 6 %	5, 6 %.

Subst.: 0,1378 gr. H_2O : 0,0726 gr. CO_2 = 0,4160. gr.

Das $\alpha.\alpha.\beta$-Trimethylanthrachinon zeigt sich in seinen Eigenschaften den bekannten Anthrachinonen völlig analog.

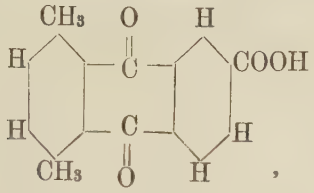
Es sublimirt schon bei niederer Temperatur; sein Schmelzpunkt liegt bei 184 °.

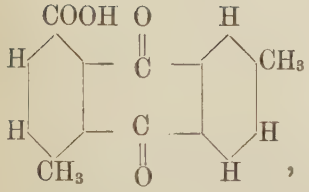
Da der Schmelzpunkt meines Trimethylanthracens von dem des Zinke'schen Dimethylanthracens nur um wenige Grade differirt, so ist für die genannten Homologen des Anthracens in den so bequemen Schmelzpunktbestimmungen kein zuverlässiges Unterscheidungsmittel gegeben.

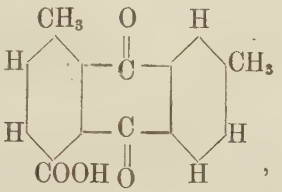
Dagegen liegen die Schmelzpunkte der ihnen zugehörigen Anthrachinone um 29° auseinander, so dass man das in Frage stehende Anthracen nur in sein Anthrachinon überzuführen braucht, um ausser Zweifel zu sein, welches von beiden Anthracenderivaten vorliegt. Zur Unterscheidung des Trimethylanthrachinons aber vom Monomethylanthrachinon empfiehlt es sich, das in Frage stehende Anthrachinon zu seinem Anthracen zu reduziren um in der Schmelzpunktsbestimmung ein zuverlässiges Unterscheidungsmittel zu haben.

Oxydirt man das Trimethylanthracen über das Anthrachinon hinaus, so können sieben verschiedene Anthrachinoncarbonsäuren entstehen, nämlich

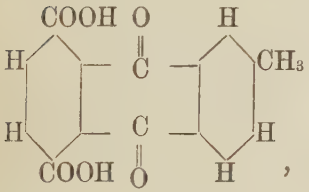
1) 3 isomere Monocarbonsäuren:

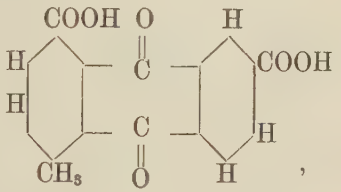


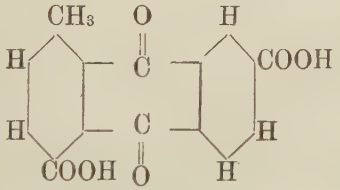




2) 3 isomere Dicarbonsäuren:







3) jedoch nur 1 Tricarbonsäure.

Es war mir angelegen, zunächst diese letztere Säure zu gewinnen, da über ihre Constitution kein Zweifel herrschen konnte.

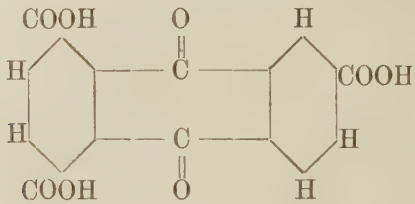
VII.

Oxydationsprodukt

des

Trimethyl-Anthrachinons.

Bei den Versuchen, die Säure von der Constitution



durch Oxydation des Trimethylanthracens mit der berechneten Menge Chromsäure in Eisessiglösung zu erhalten, wurde nur ein geringer Theil des Anthracens über das Anthrachinon hinausoxydirt. Auch erst bei wiederholter Oxydation des Anthrachinons mit berechneten Mengen Chromsäure ward jenes völlig in Säure übergeführt.

Das Arbeiten mit dem so erhaltenen Produkt war indessen sehr unvortheilhaft, da einestheils kein homogener Körper erzielt wurde, anderntheils aber bei der Fällung die Säure derartig voluminös ausfiel, dass ein Filtriren fast unmöglich wurde. Die Versuche, dem Niederschlag eine kompaktere Form zu geben, blieben ohne Erfolg. Auch bei der Fällung der Säuren aus ammoniakalischer

Lösung vermittelst verdünnter Säuren erhielt man den unhandlich voluminösen Niederschlag.

Auf Rath des Herrn Professor Claus versuchte ich die von ihm eingeführte Oxydation mittelst Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,1 in zugeschmolzenen Röhren. Als diese einen halben Tag einer Temperatur von ca. 220° ausgesetzt waren, hatte sich das Anthracen in einen schwefelgelben festen kompakten Körper verwandelt, welcher sich vollständig in Ammoniak löste und stickstofffrei war. Das Ammoniumsalz der entstandenen Säure erhielt ich beim Abdunsten seiner Lösung in rothen Blättchen, welche beim Behandeln mit heisser Salpetersäure von obengenannter Concentration wieder die Carbonsäure in kompakter Form gaben.

Die Silbersalze verschiedener Fraktionen beim Digeriren mit Alkohol zeigten sich gleichartig. Die Anwesenheit von Monocarbonsäuren war bei diesem homogenen Körper nicht anzunehmen, da er bis über 300° erhitzt nicht schmolz. Für die erwartete Tricarbonsäure sprach der Umstand, dass aus dem Silbersalz Anthrachinon vom genauen Schmelzpunkt des gewöhnlichen Anthrachinons sublimirte. Dieser Umstand allein konnte indess nicht beweisend sein, um so weniger da die Abspaltung einer Methylgruppe von dem betreffenden Anthrachinon beim Erhitzen des methylanthrachinenmonocarbonsauren Silbers schon beobachtet ist. Der Silbergehalt der Silbersalze meiner Säure dagegen weist mit Bestimmtheit auf eine Dicarbonsäure hin. Es wurden gefunden:

41,15 % Ag. und 41,39 % Ag.

Es berechnen sich für die Silbersalze

der Dimethylanthrachinonmonocarbonsäure	25,08 % Ag.
der Methylantrachinondicarbonsäure	41,22 % Ag.
der Anthrachinontricarbonsäure	49,02 % Ag.

Nach diesen Zahlen kann kein Zweifel obwalten, mit einer wievielbasischen Säure ich es hier zu thun hatte;

auch die Frage, ob eine Methylanthrachinondicarbonsäure oder eine Anthrachinondicarbonsäure vorliegt, lässt sich am besten durch die Silberbestimmung des Silbersalzes beantworten. Bei Anthrachinondicarbonsaurem Silber entsprächen 42,3% Ag.

Die Resultate der Elementaranalyse liessen sich mit den Silberbestimmungen der Salze nicht in Uebereinstimmung bringen. Es berechnen sich

für die Anthrachinondicarbonsäure 64,86% C.
für die Methylanthrachinondicarbonsäure 65,80° C.
für die Anthrachinontricarbonsäure 60,00 C.

Die Verbrennungen ergaben folgende Zahlen:

Angew. Substanz ergaben:	H_2O	CO_2
0,2030 gr.	0,637 gr.	0,4602 gr.

denen entsprechen

3,47% H. und 61,33% C.

Ferner ergaben:

Angew. Subst.	H_2O	CO_2
0,2042 gr.	0,0852 gr.	0,4474 gr.

entsprechend

4,63% H. und 59,75% C.

Nach diesen Zahlen liegt die Vermuthung nahe, dass zu den Silberbestimmungen einerseits und den Verbrennungen andererseits verschiedene Oxydationsstufen verwandt wurden. Während die Zahlen der Elementaranalyse für die Tricarbonsäure sprechen, lassen die Silberbestimmungen keinen Zweifel aufkommen, dass eine Methylanthrachinondicarbonsäure vorlag, besonders da auch dieselbe Säure reducirt ein Silbersalz lieferte, welches in seinem Silbergehalt dem methylanthracendicarbonsauren Silber entspricht. Es berechnet sich

44,62% Ag. für $C_{17}O_4H_{10}Ag_2$;

die Silberbestimmung ergab:

bei 0,3263 angew. Substanz 0,1446 Ag- d. h. 44,35%.

Ein eingehenderes Studium der erwähnten Oxydationsproducte war mir wegen des Mangels an genügenden Mengen von Trimethylanthracen nicht möglich. Bei der Darstellung des letztgenannten Körpers in genügender Reinheit aus dem Di-p-Xylylketon sind erhebliche Verluste nicht zu vermeiden, und es machen sich diese um so fühlbarer, da die Darstellung und Reinigung des benöthigten Ketons schon erhebliche Zeit- und Materialverluste bedingt.

Sehr wesentlich war daher die Beobachtung, welche ich bei späteren Oxydationsversuchen mit dem Di-p-xylylketon machte, dass man nämlich von diesem ausgehend direkt zu den betreffenden Anthrachinoncarbonsäuren gelangen kann. Letztere Beobachtung machte ich für diese Arbeit indessen zu spät, da die Aufsuchung geeigneter Darstellungsmethoden der von mir aufgebauten Körper erhebliche Zeit in Anspruch genommen hatte.

Ich beschränke mich hier auf die noch folgenden Mittheilungen.

Das Natronsalz der gewonnenen Anthrachinonsäuren lässt sich aus seiner Lösung aussalzen. Die auf Thonplatten zu trocknenden Krystalle des Natronsalzes lassen sich von anhängenden Alkali kaum frei erhalten, da sie selbst in kaltem Wasser sehr leicht löslich sind. Das Barytsalz ist seiner allzu grossen Schwerlöslichkeit wegen zu analytischen Zwecken nicht zu verwerthen.

Wie oben schon angeführt, erhielt ich aus der besprochenen Anthrachinoncarbonsäure durch Reduktion eine Säure, deren Silbersalz den der Methylanthracendicarbonsäure entsprechenden Silbergehalt ergab.

Die Anthrachinoncarbonsäure wurde in Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade erwärmt und nach und nach mit Zinkstaub versetzt. An Stelle der weinrothen Färbung trat purpurrothe ein, und ging nach wiederholtem reichlichen Zusatz von Zinkstaub und einer halben Stunde fort-

gesetztem Erhitzen in eine gelblich-rothe über von prachtvoll blauer Fluorescenz. Besonders flourescirt die amoniakalische Lösung der Säure stark blau. Aus derselben wird mittels verdünnter Salpetersäure die organische Säure als ein gelblich grüner voluminöser Niederschlag, welcher sich leidlich filtrirt, gefällt. Das aus der ammoniakalischen Lösung grünlich-schmutzig gefällte Silbersalz ergiebt den oben angeführten Silbergehalt.

Oxydation des Ketons.

Durch Behandlung des Di-p-Xylylketons in verschmolzenen Röhren mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,15 erhielt ich eine Säure, welche mit Zink und Kalilauge die Anthrachinonreaktion zeigte und sich in Farbe und Eigenschaften sowohl den aus der Elementaranalyse berechneten Zahlen derjenigen Säure gleich zeigte, welche ich zu den Verbrennungen verwandt hatte.

Von der rohen Säure ergaben: 0,2008 gr. Subst.
0,0788 gr. H_2O und 0,4638 gr. CO_2,
welche
4,36% H. und 62,98% C.
entsprechen.

Die mittlere Fraction der Säure ergab
aus 0,2063 gr. Subst. 0,0642 gr. H_2O und 0,4567 gr. CO_2,
welchen
2,97% H. und 60,42% C.
entsprechen.

Vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Privatdocenten Dr. C. Elbs im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. Ad. Claus angefertigt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, Herrn Prof. Dr. C. Willgerodt und Herrn Privatdocent Dr. C. Elbs für die mir bei meinen Untersuchungen in so liebenswürdiger Weise zu Theil gewordene Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

FREIBURG i. B. 1886.

Olberg.